

Attorney Docket # 502902-171

Express Mail #EV410260235US
Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of
Bert BRAUNE et al.

Serial No.: n/a

Filed: concurrently

For: Coated Luminescent Material and Light-
Emitting Device Having such a
Luminescent Material

LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT

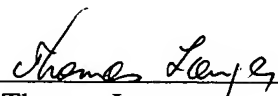
Mail Stop **Patent Application**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

In order to complete the claim to priority in the above-identified application under 35 U.S.C. §119, enclosed herewith is the certified documentation as follows:

Application No. **103 07 283.7**, filed on February 20, 2003, in Germany, upon which the priority claim is based.

Respectfully submitted,
COHEN, PONTANI, LIEBERMAN & PAVANE

By 
Thomas Langer
Reg. No. 27,264
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, New York 10176
(212) 687-2770

Dated: February 9, 2004

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 07 283.7

Anmeldetag: 20. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Patent-Treuhand-Gesellschaft
für elektrische Glühlampen mbH,
München/DE; Osram Opto Semi-
conductors GmbH, Regensburg/DE.

Bezeichnung: Beschichteter Leuchtstoff, lichtemittierende
Vorrichtung mit derartigem Leuchtstoff und
Verfahren zu seiner Herstellung

IPC: C 09 K, C 09 C, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Titel:

Beschichteter Leuchtstoff, lichtemittierende Vorrichtung mit derartigem Leuchtstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf einen beschichteten Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen Leuchtstoff zur Anwendung in hochbelasteter Umgebung, insbesondere in einer LED oder Lampe. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf eine lichtemittierende Vorrichtung, die diesen Leuchtstoff beinhaltet und auf ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Stand der Technik

Aus der EP 1 199 757 ist bereits ein beschichteter Leuchtstoff bekannt, bei der eine LED und eine Leuchtstoffschicht aus beschichteten Partikeln verwendet werden. Es sind dort mehrere Wege zur Herstellung des beschichteten Leuchtstoffs beschrieben, dabei handelt es sich jedoch ausschließlich um Verfahren, die auf nasschemischer Fällung oder auch CVD basieren.

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für die Herstellung von beschichtetem Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, so dass der Leuchtstoff sowohl gegen Degradation bei der Verarbeitung des Leuchtstoffs als auch beim Betrieb einer Vorrichtung, die den Leuchtstoff enthält, stabilisiert ist.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Die vorgeschlagene Stabilisierung erleichtert das Einbringen des Leuchtstoffs in die Vorrichtung. Die Grundidee ist, hydrophile Leuchtstoffpartikel mittels der Beschichtung zu hydrophobieren.

5 Übliche bisherige Methoden zur Aufbringung der Schutzschichten auf die Oberfläche der Leuchtstoffpartikel verwendeten nasschemische Fällungen oder auch CVD. Diese Verfahren sind nur mit hohem Aufwand zu realisieren und teuer. Zudem können viele Leuchtstoffe durch diese Verfahren nicht geschützt werden, weil sie nicht stabil genug sind gegenüber einem chemischen Verfahren, oder der dazu notwendigen thermischen Behandlung, oder auch weil sie aufgrund Ihrer Korngröße, -form
10 oder -Verteilung nicht für ein Fließbettverfahren geeignet sind.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung der beschichteten Leuchtstoffkörner durch eine nasschemische Behandlung, wobei die hydrophoben Gruppen des Beschichtungsmaterials erstmals über chemische Bindungen an die Oberfläche des Leuchtstoffkorns anbinden. Die Leuchtstoffkörner werden also durch eine chemische Re-
15 aktion, die zu an der Oberfläche gebundenen hydrophoben Gruppen führt, hydrophob, wobei folgende Substanzklassen sich für die Beschichtung als geeignet erwiesen haben:

- Alkylsilylhalogenide, insbesondere vom Typ R_2SiX_2 mit $R = \text{Alkyl}$ und $X = \text{Cl}$ oder Br
- 20 • Arylsilylhalogenide, insbesondere vom Typ Ar_3SiX oder Ar_2SiX_2 , wobei insbesondere $Ar = \text{Phenyl}$;
- phenylisch substituierte Siliziumalkoxide,
- Alkylhalogenide des Typs $R-X$,
- 25 • Acylhalogenide des Typs $R-C(=O)-X$,

wobei jeweils gilt: $R = \text{aliphatischer Rest}$ und $X = \text{Halogen}$, bevorzugt Cl oder Br .

Es handelt sich dabei um molekulare Schichten, die also höchstens 5 nm dick sind. Kennzeichen der Schichten sind nach außen weisende hydrophobe Gruppen. Die

einzelnen oben aufgeführten Materialien können dabei auch kombiniert werden, beispielsweise Phenyl- und Methyl-Gruppen enthaltende Reagenzien.

5 Diese umhüllende Beschichtung bedeutet sowohl einen Schutz gegen Feuchte und andere qualitätsmindernde Einflüsse als auch eine hydrophobe Oberfläche, die die Einbringung der Leuchtstoffe in hydrophobe Medien, wie beispielsweise das Epo-
xidharz einer LED, verbessert. Ein positiver Einfluss zeigt sich auch auf die Fliess-
fähigkeit des Pulvers. Dies ist für die Pulververarbeitung, beispielsweise die Riesel-
fähigkeit beim maschinellen Fördern, oder auch für die Fluidisierung bei einem
10 nachfolgenden CVD-Prozess hilfreich. Eine nachfolgende Behandlung der hydrophobierten Oberfläche, beispielsweise durch eine zweite Schicht, ist möglich. Eine positive Wirkung zeigt sich insbesondere als Fluidisierungshilfe bei elektrolu-
mineszenten Leuchtstoffen.

Die Schichtdicken können im Bereich von Bruchteilen weniger Nanometer bis hin zu einigen Nanometern liegen. Bevorzugt ist eine Schichtdicke von 0,1 bis 5 nm.

15 Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der eine zweite Schicht aus agglomerierten Nano-Partikeln, die bevorzugt durch Flammenhydrolyse hergestellt sind, auf der ersten Schicht aufgebaut ist. Die Haftung der zweiten Schicht wird durch die vorhergehende Anbindung hydrophober Gruppen über chemische Bin-
dungen an die Kornoberfläche (erste Schicht) entscheidend begünstigt. Die erste
20 Schicht wirkt quasi als Haftuntergrund für die zweite Schicht. Die hydrophoben Ei-
genschaften werden durch die zweite Schicht noch weiter verbessert.

Beispiele für diese Leuchtstoffe sind feuchtigkeitsempfindliche Leuchtstoffe mit hydrophiler Oberfläche für den Einsatz in LEDs, beispielsweise Chlorosilikat wie das
an sich bekannte Chlorosilikat:Eu oder Chlorosilikat:Eu,Mn, wie aus DE 100 26 435
25 bekannt, oder Thiogallate wie aus DE 100 28 266 bekannt. Dieses kann durch Feuchtigkeit und Temperatur bei der Verarbeitung geschädigt werden, vor allem durch die Diffusion von Feuchtigkeit ins Harz in Gegenwart von blauer Strahlung
oder UV-Strahlung, wie sie als primäre Emission einer LED im Betrieb einer derarti-
gen Vorrichtung häufig angewendet wird. Weiter führt die Einbringung der hydrophi-
30 len Leuchtstoffe in ein hydrophobes Harz zu Agglomeration und verstärkter Sedi-
mentation.

Die Erfindung ist aber im Prinzip für viele andere Leuchtstoffe, wie Sulfide oder Granate, anwendbar. Außer für LED-Leuchtstoffe, wo ein besonderer Bedarf nach Stabilisierung besteht, ist die Erfindung beispielsweise auch für Leuchtstoffe für Hochdruckentladungslampen wie Hg-Hochdrucklampen anwendbar, die im Bereich 200 bis 490 nm emittieren. Typische Leuchtstoffe sind Vanadate wie Yttrium-Vanadat, die sich mit der erfindungsgemäßen Beschichtung besser fluidisieren lassen. Ein weiteres Feld sind VUV-Leuchtstoffe, die mit einem Excimerentladungsgerät zusammenwirken, das im Bereich 150 bis 320 nm emittiert. Ein Beispiel dafür ist eine Xe-Excimerentladung, für das VUV-BAM verwendet wird. Oftmals sind hier hydrophobe Oberflächen für eine Beschlämmung oder Beschichtung auf Lösemittelbasis besonders interessant.

Konkrete Beispiele für Leuchtstoffe, die sich zum Beschichten eignen, sind Granate wie YAG:Ce, TbAG:Ce, oder auch Granate anderer Seltener Erden wie Gd, Lu oder La, sowie Chlorosilikate und Thiogallate, beispielsweise Mg-haltiges Thiogallat, und Nitridosilikate, aber auch SCAP. Häufig enthalten diese Leuchtstoffe Seltene Erden als Bestandteile.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes Licht dient;
- Figur 2 eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte Ausführung der Erfindung

Für den Einsatz in einer weißen LED zusammen mit einem GaInN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 1 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 460 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer

Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 14 mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente sind eine Mischung aus mehreren Pigmenten, beispielsweise Granate.

In Figur 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von 380 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten, die direkt im Gießharz der einzelnen LED sitzen ähnlich wie in Figur 1 beschrieben oder Schichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im gelben, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe. Alternativ kann auch ein blau emittierendes LED-Array verwendet werden, wobei die Konversionsschichten aus einem oder mehreren Leuchtstoffen gemäß der Erfindung bestehen können, insbesondere Leuchtstoffe, die im gelben, grünen und roten Spektralbereich emittieren.

Bei den erfindungsgemäßen Leuchtstoffen handelt es sich beispielsweise um Chlorosilikate des Typs $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ mit $0 \leq y \leq 0,06$, die durch eine etwa 1 nm dicke Beschichtung mit Me_3Si -Gruppen stabilisiert sind. Darauf wurde eine zweite etwa 50 nm dicke Schicht von hydrophobem Aerosil R 812 aufgebracht. Das Ergebnis ist eine wesentlich verbesserte Fluidisierung des beschichteten Leuchtstoffs. Ein Anhaften des Leuchtstoffs im Reaktor findet nicht mehr statt. Me_3Si -Gruppen wirken hier bevorzugt als Haftuntergrund. Die Maintenance-Verbesserung liegt bei mindestens 5 % nach 1000 Std. Brenndauer bei 80 ° C und 80 % Luftfeuchtigkeit. Hervorzuheben ist außerdem die bessere Homogenität der Verteilung und die bessere Dispergierbarkeit.

Ein zweites Beispiel ist eine Beschichtung mit Me_2Si -Gruppen, mit typischer Schichtdicke von etwa 1 bis 2 nm, als alleinige Schicht, die die Quanteneffizienz des Chlorosilikats nicht beeinträchtigt, und unter Umständen sogar noch geringfügig, bis zu 2%, steigert.

1. Beschichteter Leuchtstoff, bestehend aus einem von Körnern gebildetem Pulver eines Leuchtstoffs, wobei die Leuchtstoffkörner beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Beschichtung maximal 5 nm beträgt und insbesondere kleiner als 2 nm ist.
2. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff ausgewählt ist aus der Gruppe Granate, Chlorosilikate, Thiogallate und Aluminate, Nitridosilikate und Vanadate.
3. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff Seltenerdmetalle als Bestandteil enthält.
3. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Beschichtung ein Material ausgewählt ist aus zumindest einer der folgenden Gruppen:
- Alkylsilylhalogenide, insbesondere vom Typ R_2SiX_2 mit $R = \text{Alkyl}$ und $X = \text{Cl}$ oder Br ;
 - Arylsilylhalogenide, insbesondere vom Typ Ar_3SiX oder Ar_2SiX_2 , wobei insbesondere $Ar = \text{Phenyl}$;
 - phenylisch substituierte Siliziumalkoxide;
 - Alkylhalogenide des Typs $R-X$
 - Acylhalogenide des Typs $R-C(=O)X$
- wobei jeweils gilt $R = \text{aliphatischer Rest}$ und $X = \text{Halogen}$, bevorzugt Cl oder Br .
4. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke zwischen 0,1 und 5 nm liegt.

5. Beschichteter Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf die erste Schicht eine zweite Schicht aus flammenhydrolytisch hergestellten Metalloxiden aufgebracht ist.

5 6. Lichtemittierende Vorrichtung, mit wenigstens einer Strahlungsquelle, die innerhalb des Bereichs von 150 bis 600 nm emittiert, und einer Leuchtstoffschicht, die das Licht der Lichtquelle zumindest teilweise in längerwellige Strahlung konvertiert, wobei die Leuchtstoffschicht durch Partikel gebildet ist, die beschichtet sind entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 6.

10 7. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlungsquelle eine UV emittierende LED ist, die im Bereich 300 bis 420 nm emittiert.

8. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlungsquelle eine blau emittierende LED ist, die im Bereich 420 bis 490 nm emittiert.

15 9. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlungsquelle eine Hochdruckentladungslampe ist, die im Bereich 200 bis 490 nm emittiert.

20 10. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlungsquelle ein Excimerentladungsgerät ist, das im Bereich 150 bis 320 nm emittiert.

Zusammenfassung

Beschichteter Leuchtstoff, lichtemittierende Vorrichtung mit derartigem Leuchtstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschichteter Leuchtstoff, bestehend aus einem von Körnern gebildetem Pulver eines Leuchtstoffs, wobei die Leuchtstoffkörner beschichtet sind, und wobei die Beschichtung maximal 5 nm, bevorzugt höchstens 2 nm, beträgt.

Fig. 1

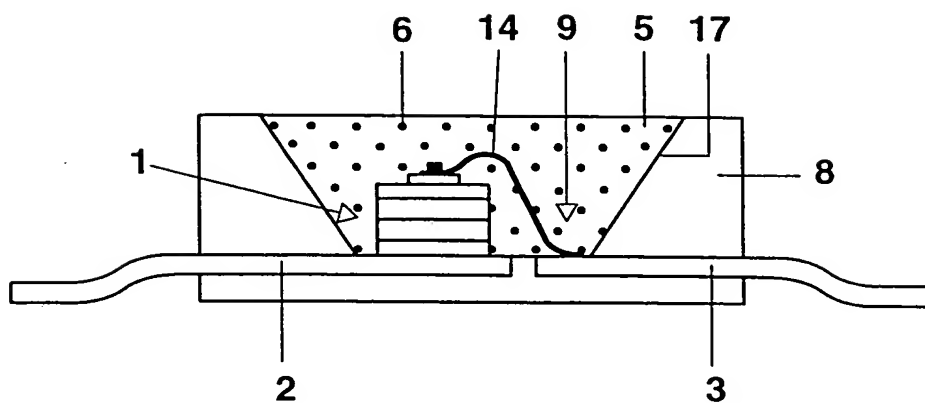


FIG. 1

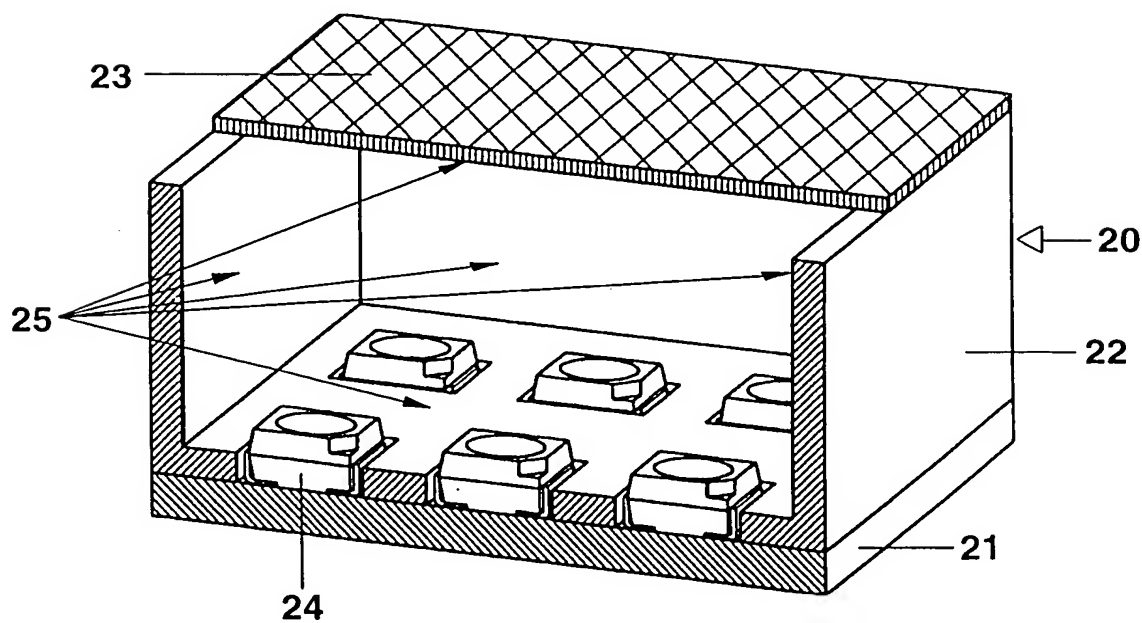


FIG. 2